

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/014796 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C01B 33/193,  
33/18, C09C 1/30, B60C 1/00(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Intellectual  
Property Management, PATENTE u. MARKEN, Bau  
1042/PB 15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008124

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Juli 2003 (24.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 35 561.4 3. August 2002 (03.08.2002) DE  
103 30 222.0 4. Juli 2003 (04.07.2003) DE(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US*): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474  
Düsseldorf (DE).(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): UHRLANDT, Stefan  
[DE/US]; 34 Hoagland Drive, Belle Mead, NJ 08502 (US).  
WEHMEIER, André [DE/DE]; Binsengeweg 3, 48429  
Rheine (DE). LUGINSLAND, Detlef [DE/US]; One  
Independence Court, Apt. 715, Hoboken, NJ 07030 (US).  
STENZEL, Oleg [DE/DE]; Müller-Armack-Strasse 12,  
50999 Köln (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HIGHLY DISPERSIBLE PRECIPITATED SILICA HAVING A HIGH SURFACE AREA

(54) Bezeichnung: HOCHDISPERSIBLE FÄLLUNGSKIESELSÄURE MIT HOHER OBERFLÄCHE

(57) Abstract: The invention relates to a highly dispersible precipitated silica having a high surface area, to a method for the pro-  
duction thereof, and to the use of the same as a tyre filler for utility vehicles, motorbikes and high-speed vehicles.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine hoch disperse Fällungskieselsäure, die eine hohe Oberfläche auf-  
weist, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Reifenfüllstoff für Nutzfahrzeuge, Motorräder und Hochge-  
schwindigkeitsfahrzeuge.

### Hochdispersible Fällungskieselsäure mit hoher Oberfläche

Die vorliegende Erfindung betrifft hoch disperse Fällungskieselsäure, die eine hohe Oberfläche aufweist, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Reifenfüllstoff für  
5 Nutzfahrzeuge, Motorräder und Hochgeschwindigkeitsfahrzeuge.

Der Einsatz von Fällungskieselsäuren in Elastomerenmischungen wie Reifen ist lange bekannt. An Kieselsäuren, die in Reifen eingesetzt werden, werden hohe Anforderungen gestellt. Sie sollen leicht und gut im Kautschuk dispergierbar sein, eine gute Verbindung mit den im  
10 Kautschuk enthaltenen Polymerketten bzw. den übrigen Füllstoffen eingehen und einen hohen, rußähnlichen Abriebwiderstand aufweisen. Neben der Dispergierbarkeit der Kieselsäure sind daher u. a. die spezifischen Oberflächen (BET oder CTAB) und die Ölaufnahmekapazität (DBP) wichtig. Die Oberflächeneigenschaften von Kieselsäuren bestimmen maßgeblich deren  
15 mögliche Anwendung, bzw. bestimmte Anwendungen einer Kieselsäure (z. B. Trägersysteme oder Füllstoffe für Elastomerenmischungen) verlangen bestimmte Oberflächeneigenschaften.

So offenbart US 6013234 die Herstellung von Fällungskieselsäure mit einer BET- und CTAB-Oberfläche jeweils von 100 bis 350 m<sup>2</sup>/g. Diese Kieselsäure ist besonders zur Einarbeitung in Elastomerenmischungen geeignet, wobei die BET/CTAB-Verhältnisse zwischen 1 und 1.5  
20 liegen. In EP 0937755 werden verschiedene Fällungskieselsäuren offenbart, die eine BET-Oberfläche von ca. 180 bis ca. 430 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von ca. 160 bis 340 m<sup>2</sup>/g besitzen. Diese Kieselsäuren sind besonders als Trägermaterial geeignet und weisen ein BET-zum CTAB-Verhältnis von 1.1 bis 1.3 auf. EP 0647591 offenbart eine Fällungskieselsäure, die ein Verhältnis von BET- zu CTAB-Oberfläche von 0.8 bis 1.1 aufweist, wobei diese  
25 Oberflächenkennzeichen Absolutwerte von bis zu 350 m<sup>2</sup>/g annehmen können. In EP 0643015 wird eine Fällungskieselsäure, die als Abrasiv- und/oder Verdickungskomponente in Zahnpasten eingesetzt werden kann, vorgestellt, die eine BET-Oberfläche von 10 bis 130 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 10 bis 70 m<sup>2</sup>/g, d. h. ein BET- zu CTAB-Verhältnis von ca. 1 bis 5.21 aufweist.

30

Kieselsäuren, die besonders als Füllstoff für Elastomerenmischungen, hier insbesondere PKW-Reifen geeignet sind, werden in EP 0901986 mit den folgenden Eigenschaften beschrieben:

BET-Oberfläche	120 – 300 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	100 – 300 m <sup>2</sup> /g
Verhältnis BET/CTAB	0.8 – 1.3
Searszahl V <sub>2</sub> (Verbrauch 0.1 N NaOH)	6 – 25 ml/(5 g)
5 DBP-Zahl	150 – 300 g/(100 g)
WK-Koeffizient	< 3.4
Partikelgröße der abgebauten Partikel	< 1.0 µm
Partikelgröße der nicht abgebauten Partikel	1.0 – 100 µm

- 10 An Fahrzeugreifen werden je nach Einsatzzweck sehr unterschiedliche Anforderungen gestellt. Bei einer groben Unterteilung in PKW- und LKW-Reifen sind zumindest die folgenden Unterschiede zu beachten:

	Anforderung PKW-Reifen (Richtwerte)	Anforderung LKW-Reifen (Richtwerte)
Hauptbestandteil der Lauffläche	E- und L-SBR/BR-Blends	NR, teilweise als BR-Verschnitt
Runderneuerbarkeit	unwichtig	mind. 3 mal
Laufleistung	40 000 km in Europa 64 000 km in den USA	3 x 200 000 km
Höchstgeschwindigkeit	160 – 240 km/h und höher	100 km/h (max. 140 km/h)
Fülldruck	2.2 bar	8.5 bar
Tragfähigkeit pro Achse	1 000 kg	6 300 kg (Einfachbereifung)
Off-Road-Benutzung	gering	hoch
Heat Build Up	gering	sehr wichtig
Rollwiderstand	sehr wichtig	wichtig
Zugfestigkeit	gering	wichtig

- 15 PKW im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Fahrzeuge für den Personentransport zur überwiegend privaten Nutzung, d. h. keine Nutzfahrzeuge wie z. B. Lieferfahrzeuge. Hierunter fallen keine Fahrzeuge, die üblicherweise bei hohen Geschwindigkeiten betrieben werden, auch wenn diese gemäß ihrer Bauart als PKW gelten könnten. Diese Fahrzeuge haben ebenfalls

andere Anforderungen an Reifen als die in der Tabelle genannten PKW-Reifen.

Reifen für Motorräder und Hochgeschwindigkeits-PKW müssen ebenfalls hohen Belastungen bei hohen Geschwindigkeiten und ein sehr gutes Trocken- und Nassrutschverhalten (Traktion)  
5 aufweisen. Eine gute Traktion soll jedoch nicht mit vermehrtem Abrieb bzw. hohem Rollwiderstand verbunden sein.

Die unterschiedlichen Anforderungen der Fahrzeuge an die Reifen haben entsprechende Auswirkungen an die in den Reifen verwendeten Füllstoffe. Die in PKW-Reifen lange  
10 etablierte Zumischung von Kieselsäuren und Organosiliumverbindungen als Füllstoffsystem führt zu einem vermindertem Rollwiderstand, einem verbesserten Traktionsverhalten und einem geringeren Abrieb. Eine Übertragung dieser verbesserten Eigenschaften auf Reifen für Nutzfahrzeuge wie LKW wäre wünschenswert, da mit einem verminderten Rollwiderstand ein  
15 geringerer Kraftstoffverbrauch verbunden ist. Die unterschiedlichen Anforderungen der genannten Fahrzeuge an ihre Reifen führen jedoch zwangsläufig zu unterschiedlichen Anforderungen an die verwendeten Füllstoffe.

Es hat sich gezeigt, dass die in PKW-Reifen eingesetzten Kieselsäuren zur Verwendung in LKW-Reifen, Motorradreifen und Hochgeschwindigkeitsreifen für PKW auf Grund des  
20 unterschiedlichen Anforderungsprofils ungeeignet sind. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Fällungskieselsäuren mit einem speziell auf diese Fahrzeuge abgestimmten Eigenschaftsprofil bereitzustellen. Es ist dem Fachmann bekannt, dass bei der Verwendung von aktiven Rußen als Reifen-Füllstoff mit einer Erhöhung der Oberfläche eine Verbesserung der Verstärkung und somit des Abriebwiderstands des Reifens erzielt wird. Die Verwendung von  
25 Rußen mit hohen Oberflächen (CTAB Oberfläche > 130 m<sup>2</sup>/g) ist aber aufgrund des stark ansteigenden Wärmeaufbaus (Hystereseverhalten, beschrieben und meßbar nach DIN 53535, bzw. nach den in dieser DIN genannten Referenzen) in derart gefüllten Mischungen limitiert.

Es wurde nun gefunden, dass eine Fällungskieselsäure, die eine hohe CTAB-Oberfläche  
30 aufweist, besonders gut als Füllstoff in Elastomerenmischungen für Nutzfahrzeuggbereifungen, für Motorradreifen und Reifen für Hochgeschwindigkeits-PKW geeignet ist. Gegenstand der vorliegenden Erfindung, sind daher Fällungskieselsäuren mit einer BET-

Oberfläche von 170 – 380 m<sup>2</sup>/g, einer CTAB-Oberfläche von  $\geq 170$  m<sup>2</sup>/g, einer DBP-Zahl von 305 – 400 g/(100 g) und einer Searszahl V<sub>2</sub> von 23 – 35 ml/(5 g).

Aufgrund der deutlich erniedrigten Hysterese bei der Verwendung von erfindungsgemäßen  
 5 Kieselsäure als Füllstoff lassen sich damit auch Oberflächen realisieren, die sich beim Ruß  
 aufgrund der höheren Hysterese verbieten, und so zu einer Verbesserung des  
 Abriebwiderstands führen.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren können eine maximale CTAB-Oberfläche von  
 10 300 m<sup>2</sup>/g, insbesondere eine CTAB-Oberfläche von 170 – 220 m<sup>2</sup>/g oder 245 – 300 m<sup>2</sup>/g  
 aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren können jeweils unabhängig Eigenschaften in den  
 folgenden Vorzugsbereichen aufweisen:

15 DBP-Aufnahme	335 – 380 g/(100 g), insbesondere 335 – 360 g/(100 g)
WK-Koeffizient	$\leq 3.4$ , bevorzugt $\leq 3.0$ , insbesondere $\leq 2.5$
Searszahl V <sub>2</sub>	23 – 35, bevorzugt 26 – 35, insbesondere 30 – 35 ml/(5 g)
BET	170 – 350 m <sup>2</sup> /g, bevorzugt 200 – 300 m <sup>2</sup> /g, insbesondere 200 – 250 m <sup>2</sup> /g.

20

Der WK-Koeffizient ist als Verhältnis der Peakhöhe der durch Ultraschall nicht abbaubaren  
 Partikel im Größenbereich 1.0 – 100 µm zur Peakhöhe der abgebauten Partikel im  
 Größenbereich < 1.0 µm definiert (siehe Fig. 1).

25 EP 1186629 offenbart Kieselsäuren mit hohen CTAB-Oberflächen, die als Füllstoff für Reifen  
 geeignet sind. Angaben über die Searszahl bzw. damit über die Konzentration von  
 Hydroxygruppen an der Kieselsäureoberfläche, sind EP 1186629 nicht zu entnehmen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer  
 30 Fällungskieselsäure mit einer

BET-Oberfläche	170 – 380 m <sup>2</sup> /g
CTAB-Oberfläche	$\geq 170$ m <sup>2</sup> /g

DBP-Zahl 305 – 400 g/(100 g), bevorzugt 310 – 350 g/(100 g),

Searszahl  $V_2$  23 – 35 ml/(5 g)

wobei

- 5 a) eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisilikats, und/oder einer organischen und/oder anorganischen Base mit einem  $\text{pH} \geq 9$  vorgelegt
- b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 – 95 °C für 10 – 120, bevorzugt 10 – 60 Minuten gleichzeitig Wasserglas und ein Säuerungsmittel bevorzugt Schwefelsäure dosiert,
- c) Stoppen der Zudosierung für 30 – 90 Minuten unter Einhaltung der Temperatur und
- 10 d) gleichzeitiges Zudosieren von Wasserglas und Säuerungsmittel bei gleicher Temperatur unter Rühren für 20 – 120, bevorzugt 20 – 80 Minuten
- e) mit einem Säuerungsmittel auf einen pH-Wert von ca. 3.5 angesäuert und
- f) filtriert und getrocknet wird.

Erfindungsgemäß hergestellte Kieselsäure kann Eigenschaften in den genannten  
15 Vorzugsbereichen aufweisen.

Die Vorlage kann ca. 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 oder 90 % des Endvolumens der Fällung betragen. Die zugegebenen basischen Verbindungen sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonate  
20 und Alkalisilikate. Bevorzugt werden Wasserglas oder Natronlauge verwendet. Der pH-Wert der Vorlage liegt  $\geq 9$ , bevorzugt zwischen 9.0 und 12, besonders zwischen 9 und 10.5.

Optional kann eine zusätzliche Zugabe von organischen oder anorganischen Salzen auch während der Schritte b) und d) erfolgen. Dies kann in Lösung oder als Feststoff, jeweils  
25 kontinuierlich über die Zugabezeit des Wasserglases und des Säuerungsmittels oder als Batchzugabe durchgeführt werden. Es ist auch möglich, die Salze in einer oder beiden Komponenten zu lösen und dann gleichzeitig mit diesen zuzugeben.

Als anorganische Salze werden bevorzugt Alkali- oder Erdalkalisalze verwendet. Insbesondere  
30 können Kombinationen der folgenden Ionen eingesetzt werden:

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{TiO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_4^{3-}$ .

Als organische Salze sind die Salze der Ameisen-, Essig- und Propionsäure geeignet. Als Kation seien die genannten Alkali- oder Erdalkalitionen genannt. Die Konzentration dieser Salze in der Zugabelösung kann 0.01 bis 5 mol/l betragen. Bevorzugt wird als anorganisches Salz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwendet. Es ist möglich, das Säuerungsmittel in den Schritten b) und d) in gleicher oder unterschiedlicher Weise zuzuführen, d. h. mit gleichen oder unterschiedlichen Konzentrationen und/oder Zulaufgeschwindigkeiten.

Analog kann auch das Wasserglas in den Schritten b) und d) in gleicher oder unterschiedlicher Weise der Reaktion zugeführt werden.

10 In einer besonderen Ausführungsform werden in den Schritten b) und d) die Komponenten Säuerungsmittel und Wasserglas so zugeführt, dass die Zulaufgeschwindigkeiten in Schritt d) 125 – 140 % der Zulaufgeschwindigkeiten in Schritt b) betragen, wobei die Komponenten in beiden Schritten jeweils äquimolare Konzentration eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Komponenten mit gleicher Konzentration und Zulaufgeschwindigkeit zugesetzt.

15

Neben Wasserglas (Natriumsilikat-Lösung) können auch andere Silikate wie Kalium- oder Calciumsilikat verwendet werden. Als Säuerungsmittel können neben Schwefelsäure auch andere Säuerungsmittel wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{CO}_2$  eingesetzt werden.

20 Die Filtration und Trocknung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind dem Fachmann geläufig und können z. B. in den genannten Dokumenten nachgelesen werden. Bevorzugt wird die fällungsgemäße Kieselsäure in einem Stromtrockner, Sprühtrockner, Etagentrockner, Bandtrockner, Drehrohtrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder Düsenturm getrocknet. Diese Trocknungsvarianten schließen den Betrieb mit einem Atomizer, einer Ein- oder Zweistoffdüse oder einem integrierten Fließbett ein. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure nach dem Trocknungsschritt eine Partikelform mit einem mittleren Durchmesser von über 15  $\mu\text{m}$ , insbesondere über 80  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt über 200  $\mu\text{m}$  auf. Der mittlere Partikeldurchmesser ist so definiert, dass 50 Gew.-% der Partikel einen größeren oder kleineren Durchmesser aufweisen.

30

Nach der Trocknung kann auch einer Granulation mit einem Walzenkompaktor durchgeführt werden. Hier liegt der mittlere Partikeldurchmesser bei  $\geq 1 \text{ mm}$ .

Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Kieselsäure in Reifen für Nutzfahrzeuge LKW, Hochgeschwindigkeits-PKW und Motorräder verwendet.

Als Nutzfahrzeuge im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten alle Fahrzeuge, an deren Reifen  
5 hohe Ansprüche bzgl. der Laufleistungen bzw. Verschleiss gestellt werden. Hinsichtlich der Anforderung an eine hohen Laufleistung sind insbesondere Reifen für Busse, LKW und/oder Lieferfahrzeuge sowie Anhänger zu nennen. Hinsichtlich Verschleissfestigkeit wie z. B. Stolleneinreißfestigkeit Chipping, Chunking sind Reifen für Off-Road-Fahrzeuge, Bau- und Landmaschinen, Grubenfahrzeuge und Traktoren zu nennen. Hier sind insbesondere Fahrzeuge  
10 mit einer Achslast von mehr als 1 Tonne bzw. mit einem zulässigen Gesamtgewicht von über 2, 4, 7,5 oder 15 Tonnen gemeint. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können insbesondere in Traktionsreifen für schwere LKW oder deren Anhänger verwendet werden. Solche Fahrzeuge weisen häufig Achslasten von über 5 Tonnen bzw. einen Reifendurchmesser von über 17" auf.

15

Reifen für Nutzfahrzeuge wie LKW werden nach Geschwindigkeitsklassen eingeteilt. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind besonders geeignet für (LKW-)Reifen, die für Geschwindigkeiten zwischen 80 und 140 km/h zugelassen sind und die Symbole F, G, J, K, L, M oder N tragen.

20

Reifen für Hochgeschwindigkeitsfahrzeuge (Motorrad oder PKW) sind solche, die für eine Geschwindigkeit über 180 km/h zugelassen sind. Dies sind (PKW-)Reifen mit den Symbolen S, T, U, H, V, W, Y und ZR.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastomerenmischungen, vulkanisierbare Kautschukmischungen und/oder sonstige Vulkanisate, die die erfindungsgemäße Kieselsäure enthalten, wie beispielsweise Formkörper wie Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmäntel, Schläuche, Treibriemen, Förderbänder, Walzenbeläge, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringe und Dämpfungselemente.

30

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kieselsäuren in allen Anwendungsgebieten verwendet werden, in denen üblicherweise Kieselsäuren eingesetzt werden, wie z. B. in Batterieseparatoren, als Anti-Blocking-Mittel, als Mattierungsmittel in Farben und Lacken, als



Träger von Agrarprodukten und Nahrungsmitteln, in Beschichtungen, in Druckfarben, in Feuerlöschpulvern, in Kunststoffen, im Bereich non impact printing, in Papiermasse, im Bereich personal care und Spezialanwendungen.

- 5 Unter Verwendung im Bereich non impact printing z. B. im Inkjet-Verfahren ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren in
- Druckfarben zur Verdickung oder zum Verhindern von Spritzen und Abliegen,
  - Papier als Füllstoff, Streichpigment, Lichtpauspapier, Thermopapier, bei der Thermosublimation zur Verhinderung des Durchschlagens von Druckfarben, zur Verbesserung
  - 10 der Bildgrundruhe und Kontrast, zur Verbesserung der Punktschärfe und der Farbbrillanz zu verstehen.
  - Unter Verwendung im Bereich personal care ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren als Füllstoff oder Verdickungsmittel z. B. im Bereich der Pharmazie oder Körperpflege zu verstehen.

15

Optional kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit Silanen oder Organosilanen der Formeln I bis III modifiziert werden



20 oder



in denen bedeuten

- B: -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder
- 25 -S<sub>w</sub>- (wenn q = 2), wobei B chemisch an Alk gebunden ist,

- R und R<sup>1</sup>: aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2 – 30 C-Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-,
- 30 Carbonsäureester-, Acrylat-, Metacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R<sup>1</sup> eine gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können.

- n: 0, 1 oder 2,

- Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- m: 0 oder 1,
- Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Organosilanrest,
- p: 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,
- q: 1 oder 2,
- w: eine Zahl von 2 bis 8,
- r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass  $r + n + m + p = 4$ ,
- Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
- Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Auch kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit siliciumorganischen Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{SiR}^2_{4-n}\text{X}_n$  (mit  $n = 1, 2, 3$ ),  $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z$  (mit  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , mit  $x + y = 2$ ),  $[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{N}]_z$  (mit  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , mit  $x + y = 2$ ),  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{OSiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , mit  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ ),  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m\text{NSiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , mit  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ ),  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 10000$ , mit  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ ) modifiziert werden. Bei diesen Verbindungen kann es sich um lineare, cyclische und verzweigte Silan-, Silazan- und Siloxanverbindungen handeln. Bei  $\text{R}^2$  kann es sich um Alkyl- und/oder Arylreste mit 1 – 20 Kohlenstoffatomen handeln, welche mit funktionellen Gruppen wie der Hydroxygruppe, der Aminogruppe, Polyethern wie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Halogenidgruppen wie Fluorid substituiert sein können.  $\text{R}^2$  kann auch Gruppen wie Alkoxy-, Alkenyl-, Alkynyl- und Aryl-Gruppen und schwefelhaltige Gruppen enthalten. Bei X kann es sich um reaktive Gruppen wie Silanol-, Amino-, Thiol-, Halogenid-, Alkoxy-, Alkenyl- und Hydridgruppen handeln.

Bevorzugt werden lineare Polysiloxane der Zusammensetzung  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 10000$ , mit  $n + m = 3$ ;  $x + y = 2$ ;  $o + p = 3$ ) verwendet, bei welchen  $\text{R}^2$  bevorzugt durch Methyl repräsentiert wird.

- 5 Besonders bevorzugt werden Polysiloxane der Zusammensetzung  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 1$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 1$ ;  $1 \leq z \leq 1000$ , mit  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ ) verwendet, bei welchen  $\text{R}^2$  bevorzugt durch Methyl repräsentiert wird.

Die Modifizierung der optional granulierten, ungranulierten, vermahlenen und/oder  
 10 unvermahlenen Fällungskieselsäure mit einem oder mehreren der genannten Organosilanen kann in Mischungen von 0.5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure erfolgen, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung, durch  
 15 Mischen des Silans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung (zum Beispiel gemäß DE 3437473 und DE 19609619) oder gemäß des Verfahrens beschrieben in DE 19609619 oder DE-PS 4004781 durchgeführt werden kann.

Als Organosiliziumverbindungen eignen sich grundsätzlich alle bifunktionellen Silane, die  
 20 einerseits eine Kopplung zu dem silanolgruppenhaltigen Füllstoff und andererseits eine Kopplung zum Polymer bewerkstelligen können. Übliche verwendete Mengen der Organosiliziumverbindungen sind 1 bis 10 Gew.-% bezogen, auf die Gesamtmenge an Fällungskieselsäure.

- 25 Beispiele für diese Organosiliziumverbindungen sind:

Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan, Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfan,  
 Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan.  
 Weitere Organosiliziumverbindungen sind in WO 99/09036, EP 1 108 231, DE 101 37 809,  
 30 DE 101 63 945, DE 10 22 3658 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Silan das Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Kieselsäure kann in Elastomerenmischungen, Reifen oder vulkanisierbaren Kautschukmischungen als Verstärkerfüllstoff in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk als Pulver, kugelförmiges Produkt oder Granulat sowohl mit Silanmodifizierung als auch ohne Silanmodifizierung eingemischt werden.

5 Kautschuk- und Elastomerenmischungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung als äquivalent zu betrachten.

Neben Mischungen, die ausschließlich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit den genannten Organosilanen, als Füllstoffe enthalten, können die Elastomeren- oder Kautschukmischungen  
10 zusätzlich mit einem oder mehreren mehr oder weniger verstärkenden Füllstoffen gefüllt sein.

Als weitere Füllstoffe können folgende Materialien eingesetzt werden:

- Ruße: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g, wie z. B. SAF-, ISAF-, HSAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße. Die Ruße können  
15 gegebenenfalls auch Heteroatome wie zum Beispiel Silizium enthalten.
- hochdisperse pyrogene Kieselsäuren, hergestellt zum Beispiel durch Flammenhydrolyse von Siliziumhalogeniden. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- und Titanoxiden vorliegen.
- 20 - weitere kommerzielle Kieselsäuren
- Synthetische Silicate, wie Aluminiumsilicat, Erdalkalisilicate wie Magnesiumsilicat oder Calciumsilicat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm.
- Synthetische oder natürliche Aluminiumoxide und -hydroxide
- 25 - Natürliche Silicate, wie Kaolin andere natürlich vorkommende Siliziumdioxidverbindungen.
- Glasfaser und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln.
- Stärke und modifizierte Stärketypen
- Naturfüllstoffe, wie zum Beispiel Clays und Kieselkreide
- 30 Das Verschnittverhältnis richtet sich auch hier, wie bei der Dosierung der Organosilane, nach dem zu erzielenden Eigenschaftsbild der fertigen Gummimischung. Ein Verhältnis von 5 - 95 % zwischen den erfindungsgemäßen Kieselsäuren und den anderen oben genannten

Füllstoffen (auch als Gemisch) ist denkbar und wird in diesem Rahmen auch realisiert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können 10 bis 150 Gew.-Teile Kieselsäuren, ganz oder teilweise bestehend aus der erfindungsgemäßen Kieselsäure, gegebenenfalls  
5 zusammen mit 0 bis 100 Gew.-Teilen Ruß, sowie 1 bis 10 Gew.-Teile einer Organosiliziumverbindung, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, zur Herstellung der Mischungen eingesetzt werden.

Neben den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, den Organosilanen und anderen Füllstoffen  
10 bilden die Elastomere einen weiteren wichtigen Bestandteil der Kautschukmischung. Zu nennen wären hierbei Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckt oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuke, Polybutadien (BR), Polyisopren (IR), Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% (SBR) insbesondere hergestellt  
15 mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens, Butylkautschuke, Isobutylen/Isopren-Copolymerisate (IIR), Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% (NBR), teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk (HNBR), Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate (EPDM), sowie Mischungen dieser Kautschuke.

20 Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage: Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke.

25 Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, „Kautschuktechnologie“, Genter Verlag, Stuttgart 1980, beschrieben.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Reifen sind insbesondere anionisch polymerisierte L-SBR-Kautschuke (Lösungs-SBR) mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von -50 °C sowie deren Mischungen mit Dienkautschuken von Interesse.

30 Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit oder ohne Silan, können Einsatz in allen Gummianwendungen, wie zum Beispiel Formkörper, Reifen, Reifenauflflächen, Fördergurte, Förderbänder, Dichtungen, Treibriemen, Schläuche, Schuhsohlen, Kabelmäntel, Walzenbeläge,

Dämpfungselemente etc. finden.

Die Einarbeitung dieser Kieselsäure und die Herstellung der dieses Kieselsäure enthaltenden Mischungen erfolgt in der in der Gummiindustrie üblichen Art und Weise auf einem Innenmischer oder Walzwerk bei bevorzugt 80 – 200 °C. Die Darreichungs- bzw. Einsatzform der Kieselsäuren kann sowohl als Pulver, kugelförmiges Produkt oder Granulat erfolgen. Auch hier unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren nicht von den bekannten hellen Füllstoffen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate können weitere Kautschukhilfsstoffe in den üblichen Dosierungen enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol. Diese Verbindungen sind in der Kautschukindustrie bekannt.

Die Kautschukhilfsmittel können in bekannten Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt werden. Übliche Mengen sind zum Beispiel Mengen von 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk. Als Vernetzer können Schwefel oder schwefel spendende Substanzen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Hauptbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, Sulfenamide, Thiurame, Dithiocarbamate in Mengen von 0.5 bis 3 Gew.-%. Beispiele für Cobeschleuniger sind Guanidien, Thioharnstoffe und Thiocarbonate in Mengen von 0.5 bis 5 Gew.-%. Schwefel kann üblicherweise in Mengen von 0.1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können in Kautschuken eingesetzt werden, die mit Beschleunigern und/oder Schwefel, aber auch peroxidisch vernetzbar sind.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100 bis 200 °C, bevorzugt 130 bis 180 °C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar erfolgen. Die Abmischung der Kautschuke mit dem Füllstoff, gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln und der Organosiliziumverbindung kann in bekannten Mischaggregaten,

wie Walzen, Innenmischern und Mischextrudern, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen hochdispersiblen hochoberflächigen Kieselsäuren haben den Vorteil, dass sie den Kautschukvulkanisaten einen verbesserten Abriebwiderstand aufgrund der höheren CTAB-Oberfläche verleihen. Zudem ist das Trockenhandling aufgrund der höheren dynamischen Steifigkeit bei 0 °C und 60 °C verbessert und der Rollwiderstand, angezeigt durch den erniedrigten  $\tan \delta$  (60 °C)-Wert, erniedrigt. In Analogie zu Carbon Blacks wird bei Verwendung dieser erfindungsgemäßen hochdispersiblen, hochoberflächigen Kieselsäuren ein verbessertes Cut & Chip, bzw. Chunking Verhalten erreicht (Definition und weitere Ausführungen siehe „New insights into the tear mechanism“ und Referenzen hierin, präsentiert auf der Tire Tech 2003 in Hamburg von Dr. W. Niedermeier).

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist insbesondere für die Herstellung von Reifenlaufflächen mit verbessertem niedrigerem Rollwiderstand, verbesserter Nassrutschfestigkeit, verbesserten Trockeneigenschaften und guten Abriebwiderstand gegenüber einer gleichen Kautschukmischung mit bisher bekannten Kieselsäuren geeignet. Diese Laufflächenmischungen sind besonders für Hochgeschwindigkeits-PKW- und Motorradreifen, aber auch Reifen für Nutzfahrzeuge mit erniedrigtem Rollwiderstand bei gutem Abriebwiderstand und verbessertem Cut & Chip und Chunking Verhalten geeignet.

Ferner eignen sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, ohne dem Zusatz von Organosiliziumverbindungen, im Blend mit einem typischen Laufflächenruß auch zur Verbesserung des Cut & Chip Verhaltes von Bau-, Landmaschinen- und Grubenreifen.

Zur Erzielung eines guten Wertebildes in einer Polymermischung ist die Dispersion der Fällungskieselsäure in der Matrix, dem Polymer, von entscheidender Bedeutung. Dies kann durch den WK-Koeffizienten abgeschätzt werden.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung der für die Berechnung des WK-Koeffizienten nötigen Werte.

Die Kurven zeigen im Bereich um 1.0 – 100  $\mu\text{m}$  ein erstes Maximum in der

Partikelgrößenverteilung und im Bereich  $< 1.0 \mu\text{m}$  ein weiteres Maximum. Der Peak im Bereich  $1.0 - 100 \mu\text{m}$  gibt den Anteil an unzerkleinerten Kieselsäurepartikeln nach der Ultraschallbehandlung an. Diese recht groben Partikel werden in den Kautschukmischungen schlecht dispergiert. Der zweite Peak mit deutlich kleineren Partikelgrößen ( $< 1.0 \mu\text{m}$ ) gibt  
5 denjenigen Teil an Partikeln der Kieselsäure an, der während der Ultraschallbehandlung zerkleinert worden ist. Diese sehr kleinen Partikel werden in Kautschukmischungen ausgezeichnet dispergiert.

Der WK-Koeffizient ist nun das Verhältnis der Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B),  
10 deren Maximum im Bereich  $1.0 - 100 \mu\text{m}$  (B') liegt, zur Peakhöhe der abgebauten Partikel (A), deren Maximum im Bereich  $< 1.0 \mu\text{m}$  (A') liegt.

Der WK-Koeffizient ist damit eine Maß für die „Abbaubarkeit“ (=Dispergierbarkeit) der Fällungskieselsäure. Es gilt, eine Fällungskieselsäure ist umso leichter dispergierbar, je kleiner  
15 der WK-Koeffizient ist, d. h. je mehr Partikel bei der Einarbeitung in Kautschuk abgebaut werden.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren weisen WK-Koeffizienten  $\leq 3.4$  bevorzugt  $\leq 3.0$ , besonders bevorzugt  $\leq 2.5$  auf. Bekannte Fällungskieselsäuren haben andere WK-Koeffizienten  
20 und andere Maxima in den Partikelgrößenverteilungen gemessen mit dem Coulter LS 230 und sind somit schlechter dispergierbar.

Die physikalisch/chemischen Daten der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren werden mit den folgenden Methoden bestimmt:

25

#### **Bestimmung der Feuchte von Kieselsäuren**

Nach dieser Methode werden in Anlehnung an ISO 787-2 die flüchtigen Anteile (im folgenden der Einfachheit halber Feuchte genannt) von Kieselsäure nach 2 stündiger Trocknung bei  $105^\circ\text{C}$  bestimmt. Dieser Trocknungsverlust besteht im allgemeinen überwiegend aus  
30 Wasserfeuchtigkeit.

#### **Durchführung**

In ein trockenes Wägegglas mit Schliffdeckel (Durchmesser 8 cm, Höhe 3 cm) werden 10 g der

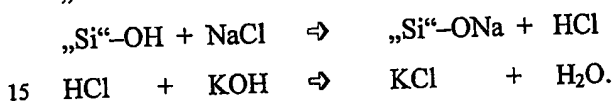


- pulverförmigen, kugelförmigen oder granulären Kieselsäure auf 0.1 mg genau eingewogen (Einwaage E). Die Probe wird bei geöffnetem Deckel 2 h bei  $105 \pm 2$  °C in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird das Wägegglas verschlossen und in einem Exsikkatorschrank mit Kieselgel als Trocknungsmittel auf Raumtemperatur abgekühlt. Die
- 5 Auswaage A wird gravimetrisch bestimmt.
- Man bestimmt die Feuchte in % gemäß  $((E \text{ in g} - A \text{ in g}) * 100 \%) / (E \text{ in g})$ .

#### **Bestimmung der modifizierten Searszahl von Kieselsäuren**

- Durch die Titration von Kieselsäure mit Kaliumhydroxid-Lösung im Bereich von pH 6 bis pH
- 10 9 läßt sich die modifizierte Searszahl (im folgenden Searszahl  $V_2$  genannt) als Maß für die Zahl an freien Hydroxy-Gruppen bestimmen.

Der Bestimmungsmethode liegen die folgenden chemischen Reaktionen zu Grunde, wobei „Si“-OH eine Silanolgruppe der Kieselsäure symbolisieren soll:



#### **Durchführung**

- 10.00 g einer pulverförmigen, kugelförmigen oder granulären Kieselsäure mit  $5 \pm 1$  % Feuchte werden 60 Sekunden mit einer IKA-Universalmühle M 20 (550 W; 20 000 U/min) zerkleinert. Gegebenenfalls muß der Feuchtegehalt der Ausgangssubstanz durch Trocknen bei 105 °C im
- 20 Trockenschrank oder gleichmäßiges Befeuchten eingestellt und die Zerkleinerung wiederholt werden. 2.50 g der so behandelten Kieselsäure werden bei Raumtemperatur in ein 250 ml Titriergefäß eingewogen und mit 60.0 ml Methanol p. A. versetzt. Nach vollständiger Benetzung der Probe werden 40.0 ml entionisiertes Wasser zugegeben und man dispergiert
- 25 Sekunden lang bei einer Drehzahl von 18 000 U/min. Mit 100 ml entionisiertem Wasser werden die am Gefäßrand und Rührer anhaftenden Probepartikel in die Suspension gespült und in einem thermostatisiertem Wasserbad auf 25 °C temperiert.
- Das pH-Messgerät (Fa. Knick, Typ: 766 pH-Meter Calimatic mit Temperaturfühler) und die pH-Elektrode (Einstabmesskette der Fa. Schott, Typ N7680) werden unter Verwendung von
- 30 Pufferlösungen (pH 7.00 und 9.00) bei Raumtemperatur kalibriert. Mit dem pH-Meter wird zunächst der Ausgangs-pH-Wert der Suspension bei 25 °C gemessen, danach wird je nach Ergebnis mit Kaliumhydroxid-Lösung (0.1 mol/l) bzw. Salzsäurelösung (0.1 mol/l) der pH-

Wert auf 6.00 eingestellt. Der Verbrauch an KOH- bzw. HCl-Lösung in ml bis pH 6.00 entspricht  $V_1'$ .

Danach werden 20.0 ml Natriumchlorid-Lösung (250.00 g NaCl p. A. mit entionisiertem Wasser auf 1 l aufgefüllt) zudosiert. Mit 0.1 mol/l KOH wird dann die Titration bis zum pH-

- 5 Wert 9.00 fortgesetzt. Der Verbrauch an KOH-Lösung in ml bis pH 9.00 entspricht  $V_2'$ .

Anschliessend werden die Volumina  $V_1'$ , bzw.  $V_2'$  zunächst auf die theoretische Einwaage von 1 g normiert und mit 5 erweitert, woraus sich  $V_1$  und die Searszahl  $V_2$  in den Einheiten ml/(5 g) ergeben.

#### 10 Bestimmung der BET-Oberfläche

Die spezifische Stickstoff-Oberfläche (im folgenden BET-Oberfläche genannt) der pulverförmigen, kugelförmigen oder granulären Kieselsäure wird gemäß ISO 5794-1/Annex D mit einem AREA-meter (Fa. Ströhlein, JUWE) bestimmt.

#### 15 Bestimmung der CTAB-Oberfläche

Die Methode beruht auf der Adsorption von CTAB (N-Hexadecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid) an der „äußeren“ Oberfläche der Kieselsäure, die auch als „kautschukwirksame Oberfläche“ bezeichnet wird, in Anlehnung an die ASTM 3765, bzw. NFT 45-007 (Kapitel 5.12.1.3). Die Adsorption von CTAB erfolgt in wässriger Lösung unter

20 Rühren und Ultraschallbehandlung. Überschüssiges, nicht adsorbiertes CTAB wird durch Rücktitration mit NDSS (Dioctylnatriumsulfosuccinat-Lösung, „Aerosol OT“-Lösung) mit einem Titroprozessor ermittelt, wobei der Endpunkt durch das Maximum der Trübung der Lösung gegeben ist und mit einer Phototrode bestimmt wird. Die Temperatur während aller durchgeführten Operationen beträgt 23-25 °C um das Auskristallisieren von CTAB zu

25 verhindern. Der Rücktitration liegt die folgende Reaktionsgleichung zu Grunde:



#### Geräte

Titroprozessor METTLER Toledo Typ DL 55 und Titroprozessor METTLER Toledo Typ DL

- 30 70, jeweils ausgerüstet mit: pH-Elektrode, Fabrikat Mettler, Typ DG 111 und Phototrode, Fabrikat Mettler, Typ DP 550

Titrierbecher 100 ml aus Polypropylen

Titrierglasgefäß, 150 ml mit Deckel

Druckfiltrationsgerät, 100 ml Inhalt

Membranfilter aus Cellulosenitrat, Porengröße 0.1 µm, 47 mm Ø, z. B. Whatman (Best. Nr. 7181-004)

## 5 Reagenzien

Die Lösungen von CTAB (0.015 mol/l in entionisiertem Wasser) und NDSS (0.00423 mol/l in entionisiertem Wasser) werden gebrauchsfertig bezogen (Fa. Kraft, Duisburg: Bestell-Nr. 6056.4700 CTAB-Lösung 0.015 mol/l; Bestell-Nr. 6057.4700 NDSS-Lösung 0.00423 mol/l), bei 25 °C aufbewahrt und innerhalb von einem Monat aufgebraucht.

## 10 Durchführung

### Blindtitration

Der Verbrauch an NDSS-Lösung zur Titration von 5 ml CTAB-Lösung ist 1 x täglich vor jeder Meßreihe zu prüfen. Dazu wird die Phototrode vor Beginn der Titration auf  $1000 \pm 20$  mV eingestellt (entsprechend einer Transparenz von 100 %).

- 15 Es werden genau 5.00 ml CTAB-Lösung in einen Titrierbecher pipettiert und man fügt 50.0 ml entionisiertes Wasser hinzu. Unter Rühren erfolgt die Titration mit NDSS-Lösung nach der dem Fachmann geläufigen Meßmethode mit dem Titroprozessor DL 55 bis zur max. Trübung der Lösung. Man bestimmt den Verbrauch  $V_1$  an NDSS-Lösung in ml. Jede Titration ist als Dreifachbestimmung auszuführen.

## 20 Adsorption

- 10.0 g der pulverförmigen, kugelförmigen oder granulierten Kieselsäure mit einem Feuchtegehalt von  $5 \pm 2$  % (gegebenenfalls wird der Feuchtegehalt durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank oder gleichmäßiges Befeuchten eingestellt) werden mit einer Mühle (Fa. Krups, Model KM 75, Artikel Nr. 2030-70) 30 Sekunden lang zerkleinert. Genau 500.0 mg der
- 25 zerkleinerten Probe werden in ein 150 ml Titriergesäß mit Magnetührstäbchen überführt und es werden genau 100.0 ml CTAB-Lösung zudosiert. Das Titriergesäß wird mit einem Deckel verschlossen und 15 Minuten mit einem Magnetührer gerührt. Hydrophobe Kieselsäuren werden mit einem Ultra Turrax T 25 Rührer (Rührwelle KV-18G, 18 mm Durchmesser) bei 18 000 U/min maximal 1 min lang bis zur vollständigen Benetzung gerührt. Das Titriergesäß wird
- 30 an den Titroprozessor DL 70 geschraubt und der pH-Wert der Suspension wird mit KOH (0.1 mol/l) auf einen Wert von  $9 \pm 0.05$  eingestellt. Es erfolgt eine 4 minütige Beschallung der Suspension in dem Titriergesäß in einem Ultraschallbad (Fa. Bandelin, Sonorex RK 106 S, 35

kHz) bei 25 °C. Anschließend erfolgt eine umgehende Druckfiltration durch einen Membranfilter bei einem Stickstoffdruck von 1.2 bar. Der Vorlauf von 5 ml wird verworfen.

#### Titration

5.00 ml des übrigen Filtrats werden in einen 100 ml Titrierbecher pipettiert und mit entionisiertem Wasser auf 50.00 ml aufgefüllt. Der Titrierbecher wird an den Titroprozessor DL 55 geschraubt und unter Rühren erfolgt die Titration mit NDSS-Lösung bis zur maximalen Trübung. Man bestimmt den Verbrauch  $V_{II}$  an NDSS-Lösung in ml. Jede Trübung ist als Dreifachbestimmung auszuführen.

#### Berechnung

10 Mit Hilfe der Meßwerte

$V_I$  = Verbrauch an NDSS-Lösung in ml bei der Titration der Blindprobe

$V_{II}$  = Verbrauch an NDSS-Lösung in ml bei Verwendung des Filtrats

ergibt sich:

$V_I/V_{II}$  = Stoffmenge CTAB der Blindprobe / noch vorhandene Stoffmenge CTAB in der Filtratprobe.

Daraus folgt für die adsorbierte Stoffmenge N an CTAB in g:

$$N = ((V_I - V_{II}) * 5.5 \text{ g} * 5 \text{ ml}) / (V_I * 1000 \text{ ml}).$$

Da von 100 ml Filtrat nur 5 ml titriert wurden, 0.5 g Kieselsäure einer definierten Feuchte eingesetzt wurden und der Platzbedarf von 1 g CTAB  $578435 * 10^{-3} \text{ m}^2$  beträgt, folgt daraus:

20 CTAB-Oberfläche (nicht wasserkorrigiert) in  $\text{m}^2/\text{g} = (N * 20 * 578.435 \text{ m}^2/\text{g}) / (0.5 \text{ g})$  und

$$\text{CTAB-Oberfläche (nicht wasserkorrigiert) in } \text{m}^2/\text{g} = ((V_I - V_{II}) * 636.2785 \text{ m}^2/\text{g}) / V_I.$$

Die CTAB-Oberfläche wird auf die wasserfreie Kieselsäure bezogen, weshalb die folgende Korrektur durchgeführt wird.

CTAB-Oberfläche in  $\text{m}^2/\text{g} = (\text{CTAB-Oberfläche (nicht wasserkorrigiert) in } \text{m}^2/\text{g} * 100 \%) / (100 \% - \text{Feuchte in } \%).$

#### Bestimmung der DBP-Aufnahme

Die DBP-Aufnahme (DBP-Zahl), die ein Maß für die Saugfähigkeit der Fällungskieselsäure ist, wird in Anlehnung an die Norm DIN 53601 wie folgt bestimmt:

#### Durchführung

30 12.50 g pulverförmige oder kugelförmige Kieselsäure mit 0 – 10 % Feuchtegehalt (gegebenenfalls wird der Feuchtegehalt durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank eingestellt) werden in die Kneterkammer (Artikel Nummer 279061) des Brabender-

Absorptometer "E" gegeben. Im Falle von Granulaten wird die Siebfraction von 3.15 bis 1 mm (Edelstahlsiebe der Fa. Retsch) verwendet (durch sanftes Drücken der Granulate mit einem Kunststoffspatel durch das Sieb mit 3.15 mm Porenweite). Unter ständigem Mischen (Umlaufgeschwindigkeit der Kneterschaufeln 125 U/min) tropft man bei Raumtemperatur durch den „Dosimaten Brabender T 90/50“ Dibutylphthalat mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min in die Mischung. Das Einmischen erfolgt mit nur geringem Kraftbedarf und wird anhand der Digitalanzeige verfolgt. Gegen Ende der Bestimmung wird das Gemisch pastös, was mittels eines steilen Anstieges des Kraftbedarfs angezeigt wird. Bei einer Anzeige von 600 digits (Drehmoment von 0.6 Nm) wird durch einen elektrischen Kontakt sowohl der Knetter als auch die DBP-Dosierung abgeschaltet. Der Synchronmotor für die DBP-Zufuhr ist mit einem digitalen Zählwerk gekoppelt, so dass der Verbrauch an DBP in ml abgelesen werden kann.

#### Auswertung

Die DBP-Aufnahme wird in g/(100 g) angegeben und anhand der folgenden Formel aus dem gemessenen DBP-Verbrauch berechnet. Die Dichte von DBP beträgt bei 20 °C typischer Weise 1.047 g/ml.

$$\text{DBP-Aufnahme in g/(100 g)} = ((\text{Verbrauch an DBP in ml}) * (\text{Dichte des DBP in g/ml}) * 100) / (12.5 \text{ g}).$$

Die DBP-Aufnahme ist für die wasserfreie, getrocknete Kieselsäure definiert. Bei Verwendung von feuchten Fällungskieselsäuren ist der Wert mittels der folgenden Korrekturtabelle zu korrigieren. Der Korrekturwert entsprechend dem Wassergehalt wird zu dem experimentell bestimmten DBP-Wert addiert; z. B. würde ein Wassergehalt von 5.8 % einen Zuschlag von 33 g/(100 g) für die DBP-Aufnahme bedeuten.

**Korrekturtabelle für Dibutylphthalataufnahme -wasserfrei-**

% Wasser	% Wasser				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31

5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

### **Bestimmung des WK-Koeffizienten: Aggregatgrößenverteilung mittels Laserbeugung**

#### **Probenvorbereitung**

Handelt es sich bei der zu vermessenden Kieselsäure um Granulate, so werden 5 g der

5 granulären Kieselsäure in ein Becherglas gegeben und die grobkörnigen Granulatstücke mit einem Pistill zerdrückt aber nicht gemörsert. 1.00 g der zerdrückten, pulverförmigen oder kugelförmigen Kieselsäure mit  $5 \pm 1$  % Feuchtegehalt (gegebenenfalls wird der Feuchtegehalt durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank oder gleichmäßiges Befeuchten eingestellt), deren Herstellung maximal 10 Tage zurückliegt, wird in ein 30 ml Zentrifugenglas mit

10 gewölbten Boden (Höhe 7 cm, Ø 3 cm, Tiefe der konvexen Wölbung 1 cm) eingewogen und mit 20.0 ml Dispersionslösung (Hydrophile Kieselsäuren: 20.0 g Natriumhexametaphosphat (Fa. Baker) auf 1000 ml mit entionisiertem Wasser aufgefüllt; Hydrophobe Kieselsäuren: 200.0 ml Ethanol p. A. mit 2.0 ml 25 %iger Ammoniaklösung und 0.50 g Triton X-100 (Fa. Merck) auf 1000 ml mit entionisiertem Wasser aufgefüllt) versetzt. Anschließend wird das

15 Zentrifugenglas in ein doppelwandiges Glaskühlgefäß (80 ml Fassungsvermögen, Höhe 9 cm, Ø 3.4 cm) mit Kühlwasseranschlüssen für Leitungswasser (20 °C) gestellt und die Probe 270 s mit einem Ultraschallfinger (Fa. Bandelin, Typ UW 2200 mit Horn DH 13 G und Diamantteller Ø 13 mm) behandelt. Dazu wird an dem Netzteil (Sonopuls, Fa. Bandelin, Typ HD 2200) des Ultraschallfingers 50 % Power und 80 % Pulse (entspricht 0.8 s Power und 0.2 s Pause)

20 eingestellt. Durch die Wasserkühlung wird eine Erwärmung der Suspension von maximal 8 °C gewährleistet. Bis die Probenzugabe in das Flüssigkeitsmodul des Laserbeugungsgeräts innerhalb von 15 min erfolgt, wird die Suspension mit einem Magnetrührer gerührt, um eventuelle Sedimentation zu verhindern.

#### **Durchführung**

25 Vor Beginn der Messung lässt man das Laserbeugungsgerät LS 230 (Fa. Coulter) und das

Flüssigkeitsmodul (LS Variable Speed Fluid Module Plus mit integriertem Ultraschallfinger CV 181, Fa. Coulter) 2 h warmlaufen und spült das Modul (Menüleiste „Steuerung/Spülen“) 10 min lang. In der Steuerleiste der Gerätesoftware wählt man über dem Menüpunkt „Messungen“ das Dateifenster „Opt. Modell berechnen“ aus und legt die Brechungsindizes in einer .rfd-Datei wie folgt fest: Flüssigkeitsbrechungsindex B. I. Real = 1.332; Material Brechungsindex Real = 1.46; Imaginär = 0.1. In dem Dateifenster „Messzyklus“ stellt man die Leistung der Pumpgeschwindigkeit auf 26 % und die Ultraschalleistung des integrierten Ultraschallfingers CV 181 auf 3 ein. Die Punkte Ultraschall „während der Probenzugabe“, „vor jeder Messung 10 Sekunden“ und „während der Messung“ sind zu aktivieren. Zusätzlich wählt man in diesem Dateifenster die folgenden Punkte aus: Offsetmessung, Justieren, Hintergrundmessung, Messkonz. einstellen, Probeninfo eingeben, Messinfo eingeben, 2 Messungen starten, Autom. Spülen, Mit PIDS Daten.

Nach Abschluss der Kalibrierungsmessung mit einem LS Size Control G15 Standard (Fa. Coulter) und der Hintergrundmessung, erfolgt die Probenzugabe. Man fügt so lange suspendierte Kieselsäure hinzu, bis eine Lichtabsorption von 45 – 55 % erreicht ist und das Gerät „OK“ meldet.

Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur mit dem Auswertemodell der oben festgelegten .rfd-Datei. Von jeder Kieselsäureprobe werden drei Doppelbestimmungen von jeweils 60 Sekunden mit einer Wartezeit von 0 Sekunden durchgeführt.

Aus der Rohdatenkurve berechnet die Software auf Basis der Volumenverteilung unter Berücksichtigung der Mie-Theorie und dem optischen Modell von Fraunhofer die Teilchengrößenverteilung. Typischer Weise findet man eine bimodale Verteilungskurve mit einem Modus A zwischen 0 – 1  $\mu\text{m}$  (Maximum bei ca. 0.2  $\mu\text{m}$ ) und einem Modus B zwischen 1 – 100  $\mu\text{m}$  (Maximum bei ca. 5  $\mu\text{m}$ ). Gemäß der Figur 1 läßt sich daraus der WK-Koeffizient bestimmen, welcher als Mittelwert aus sechs Einzelmessungen angegeben wird.

#### **pH-Wert-Bestimmung**

Das Verfahren in Anlehnung an DIN EN ISO 787-9 dient zur Bestimmung des pH-Wertes einer wässrigen Suspension von Kieselsäuren bei 20 °C. Dazu wird eine wässrige Suspension der zu untersuchenden Probe hergestellt. Nach kurzzeitigem Schütteln der Suspension wird deren pH-Wert mittels eines zuvor kalibrierten pH-Meters bestimmt.

### Durchführung

- Vor der Durchführung der pH-Messung ist das pH-Messgerät (Fa. Knick, Typ: 766 pH-Meter Calimatic mit Temperaturfühler) und die pH-Elektrode (Einstabmesskette der Fa. Schott, Typ N7680) täglich unter Verwendung der Pufferlösungen bei 20 °C zu kalibrieren. Die
- 5 Kalibrierungsfunktion ist so zu wählen, dass die zwei verwendeten Pufferlösungen den erwarteten pH-Wert der Probe einschließen (Pufferlösungen mit pH 4.00 und 7.00, pH 7.00 und pH 9.00 und ggf. pH 7.00 und 12.00). Bei Verwendung von Granulaten werden zunächst 20.0 g Kieselsäure mittels einer Mühle (Fa. Krups, Modell KM 75, Artikel Nr. 2030-70) 20 s lang zerkleinert.
- 10 5.00 g pulverförmige oder kugelförmige Kieselsäure mit  $5 \pm 1$  % Feuchtegehalt (gegebenfalls wird der Feuchtegehalt durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank oder gleichmäßiges Befeuchten vor der evtl. Zerkleinerung eingestellt) werden auf einer Präzisionswaage auf 0.01 g genau in eine zuvor tarierte Glas-Weithalsflasche eingewogen. 95.0 ml entionisiertes Wasser werden zu der Probe gegeben. Anschließend wird die Suspension im
- 15 verschlossenen Gefäß für die Dauer von 5 Minuten mittels einer Schüttelmaschine (Fa. Gerhardt, Modell LS10, 55 W, Stufe 7) bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Messung des pH-Wertes erfolgt direkt im Anschluss an das Schütteln. Dazu wird die Elektrode zunächst mit entionisiertem Wasser, nachfolgend mit einem Teil der Suspension abgespült und anschließend in die Suspension eingetaucht. Nach Zugabe eines Magnetfisches in die Suspension wird bei
- 20 einer konstanten Rührgeschwindigkeit mit leichter Trombenbildung der Suspension die pH-Messung durchgeführt. Wenn das pH-Meter einen gleichbleibenden Wert anzeigt, wird der pH-Wert an der Anzeige abgelesen.
- 25 Bei der Verwendung von hydrophober Kieselsäure erfolgt die Durchführung analog, allerdings werden dann 5.00 g der evtl. zerkleinerten Probe mit  $5 \pm 1$  % Feuchtegehalt auf der Präzisionswaage auf 0.01 g genau in eine zuvor tarierte Glas-Weithalsflasche eingewogen. Es werden 50.0 ml Methanol p. A. und 50.0 ml entionisiertes Wasser hinzugegeben und anschließend wird die Suspension im verschlossenen Gefäß für die Dauer von 5 Minuten
- 30 mittels einer Schüttelmaschine (Fa. Gerhardt, Modell LS10, 55 W, Stufe 7) bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Messung des pH-Wertes erfolgt ebenfalls unter Rühren, allerdings nach exakt 5 min.



**Bestimmung des Feststoffgehalts von Filterkuchen**

Nach dieser Methode wird der Feststoffgehalt von Filterkuchen durch Entfernen der flüchtigen Anteile bei 105 °C bestimmt.

**Durchführung**

- 5 In eine trockene, tarierte Porzellanschale (Durchmesser 20 cm) werden 100.00 g des Filterkuchens eingewogen (Einwaage E). Gegebenenfalls wird der Filterkuchen mit einem Spatel zerkleinert, um lockere Brocken von maximal 1 cm<sup>3</sup> zu erhalten. Die Probe wird bei 105 ± 2 °C in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Anschließend wird die Probe in einem Exsikkatorschrank mit Kieselgel als Trocknungsmittel auf Raumtemperatur
- 10 abgekühlt. Die Auswaage A wird gravimetrisch bestimmt.

Man bestimmt die Feststoffgehalt in % gemäß  $100 \% - ((E \text{ in g} - A \text{ in g}) * 100 \%) / (E \text{ in g})$ .

**Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit**

- Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (LF) von Kieselsäuren wird in wässriger
- 15 Suspension durchgeführt.

**Durchführung**

- Bei Verwendung von Granulaten werden zunächst 20.0 g Kieselsäure mittels einer Mühle (Fa. Krups, Modell KM 75, Artikel Nr. 2030-70) 20 s lang zerkleinert. 4.00 g pulverförmige oder kugelförmige Kieselsäure mit  $5 \pm 1 \%$  Feuchtegehalt (gegebenenfalls wird der Feuchtegehalt
- 20 durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank oder gleichmäßiges Befeuchten vor der evtl. Zerkleinerung eingestellt) werden in 50.0 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 1 min auf 100 °C erhitzt. Die auf 20 °C abgekühlte Probe wird auf genau 100 ml aufgefüllt und durch Umschütteln homogenisiert.

- Die Meßzelle des Leitfähigkeitsmeßgeräts LF 530 (Fa. WTW) wird mit einer kleinen
- 25 Probenmenge gespült, bevor die Meßzelle LTA01 in die Suspension getaucht wird. Der am Display angezeigte Wert entspricht der Leitfähigkeit bei 20 °C, da der externe Temperaturfühler TFK 530 eine automatische Temperaturkompensation durchführt. Dieser Temperaturkoeffizient als auch die Zellenkonstante k sind vor jeder Meßreihe zu überprüfen.
- Als Kalibrierlösung wird 0.01 mol/l Kaliumchlorid-Lösung verwendet (LF bei 20 °C = 1278
- 30 µS/cm).

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang zu

beschränken.

### Beispiel 1

In einem Reaktor aus rostfreiem Edelstahl mit Propellerrührsystem und Doppelmantelheizung  
5 werden 43.8 l Wasser sowie 0.01 kg Wasserglas (Dichte 1.348 kg/l, 27.1 % SiO<sub>2</sub>, 8.00 % Na<sub>2</sub>O) vorgelegt.

Anschließend werden unter starken Rühren bei 63 °C für 22 Minuten 14.21 l/h Wasserglas und  
ca. 3.24 l/h Schwefelsäure (Dichte 1.40 kg/l, 50.6 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zudosiert. Diese  
Schwefelsäuredosierung wird so geregelt, dass in dem Reaktionsmedium ein pH-Wert von 9.0  
10 (bei Raumtemperatur gemessen) herrscht. Man unterbricht die Zugabe der Rohstoffe für 60  
Minuten, hält die gegebene Temperatur und führt dann weitere 45 Minuten lang 14.21 l/h  
Wasserglas und ca. 3.24 l/h Schwefelsäure hinzu. Diese Schwefelsäuredosierung wird erneut so  
geregelt, dass in dem Reaktionsmedium ein pH-Wert von 9.0 (bei Raumtemperatur gemessen)  
herrscht. Die Wasserglaszugabe wird gestoppt und die Schwefelsäure weiterzugeführt, bis ein  
15 pH von 3.3 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

Die erhaltene Suspension wird wie üblich filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen  
mit 18 % Feststoffgehalt wird mit wässriger Schwefelsäure und einem Scheraggregat  
verflüssigt. Die Kieselsäurespeise mit 16 % Feststoffgehalt wird anschliessend  
sprühgetrocknet.

20 Das erhaltene pulverförmige Produkt weist eine BET-Oberfläche von 215 m<sup>2</sup>/g, eine CTAB-  
Oberfläche von 188 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Aufnahme von 306 g/(100 g), eine Searszahl V<sub>2</sub> von 23.1  
ml/(5 g) und eine Leitfähigkeit von 590 µS/cm auf.

### Beispiel 2

25 In einem Reaktor aus rostfreiem Edelstahl mit Propellerrührsystem und Doppelmantelheizung  
werden 1415 l Wasser sowie 0.67 kg Wasserglas (Dichte 1.343 kg/l, 27.3 % SiO<sub>2</sub>, 7.99 % Na<sub>2</sub>O) vorgelegt.

Anschließend werden unter starken Rühren bei 56 °C für 45 Minuten 4.715 kg/min Wasserglas  
und ca. 0.598 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.84 kg/l, 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zudosiert. Diese  
30 Schwefelsäuredosierung wird so geregelt, dass in dem Reaktionsmedium ein pH-Wert von 9.0  
(bei Raumtemperatur gemessen) herrscht. Man unterbricht die Zugabe der Rohstoffe für 60  
Minuten, hält die gegebene Temperatur und führt dann weitere 80 Minuten lang 4.715 kg/min

Wasserglas und 0.598 kg/min Schwefelsäure hinzu. Diese Schwefelsäuredosierung wird erneut so geregelt, dass in dem Reaktionsmedium ein pH-Wert von 9.0 (bei Raumtemperatur gemessen) herrscht. Die Wasserglaszugabe wird gestoppt und die Schwefelsäure weiterzugeführt, bis ein pH von 3.3 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

- 5 Die erhaltene Suspension wird wie üblich filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen mit 21 % Feststoffgehalt wird spin-flash getrocknet und granuliert.

Das erhaltene Produkt weist im Pulver eine BET-Oberfläche von 250 m<sup>2</sup>/g, eine CTAB-Oberfläche von 190 m<sup>2</sup>/g, eine DBP-Aufnahme von 313 g/(100 g), eine Searszahl V<sub>2</sub> von 25.2 ml/(5 g) und eine Leitfähigkeit von 480 µS/cm auf.

10

### Beispiel 3

- Untersuchung der erfindungsgemäßen gefällten Kieselsäure aus Beispiel 1 in einer Emulsions-SBR Kautschukmischung. Als Stand der Technik wurde die leichtdispergierbare Laufflächenkieselsäure Ultrasil 7000 GR und die hochoberflächige Kieselsäure
- 15 Zeosil 1205 MP ausgewählt. Ultrasil 7000 GR ist eine gut dispergierbare gefällte Kieselsäure der Degussa AG mit einer CTAB-Oberfläche von 160±10 m<sup>2</sup>/g. Zeosil 1205 MP ist eine hochoberflächige Kieselsäure der Rhodia mit einer CTAB-Oberfläche von 200±10 m<sup>2</sup>/g.

- Die für die Kautschukmischungen verwendete Rezeptur ist in der folgenden Tabelle 1
- 20 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks. Die Referenzkieselsäure Ultrasil 7000 GR in Mischung R1 wurde mit 6.4 phr Si 69 modifiziert. Um der höheren Oberfläche der Referenzkieselsäure Zeosil 1205 MP und den erfindungsgemäßen Kieselsäuren Rechnung zu tragen, wurde in der Mischungen R2, A die Silanmenge auf 8 phr erhöht und die Schwefelmenge entsprechend
- 25 verringert. Eine Schwefelkorrektur ist entsprechend des Schwefelgehalts des Silans notwendig (H.-D. Luginsland, J. Fröhlich, A. Wehmeier, paper No. 59 presented at the ACS-Meeting, April 24-27, 2001, Providence/Rhode Island, USA).

- 30 Das allgemeine Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen und deren Vulkanisate ist in dem Buch: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994 beschrieben.

Tabelle 1

1.Stufe	-R1-	-R2-	-A-
Buna VSL 5025-1	96	96	96
Buna CB 24	30	30	30
Ultrasil 7000 GR	80	---	---
Zeosil 1205 MP	---	80	---
Kieselsäure gemäß Bsp. 1	---	---	80
Si 69	6.4	8.0	8.0
ZnO	2	2	2
Stearinsäure	2	2	2
Naftolen ZD	10	10	10
Vulkanox 4020	1.5	1.5	1.5
Protektor G35P	1	1	1
2.Stufe			
Batch Stufe 1			
3.Stufe			
Batch Stufe 2			
Vulkacit D/C	2.0	2.0	2.0
Vulkacit CZ/EG	1.5	1.5	1.5
Perkazit TBZTD	0.2	0.2	0.2
Schwefel	1.51	1.33	1.33

Bei dem Polymer VSL 5025-1 handelt es sich um ein in Lösung polymerisiertes SBR-Copolymer der Bayer AG mit einem Styrolgehalt von 25 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 75 Gew.-%. Das Copolymer enthält 37.5 phr Öl und weist eine Mooney-Viskosität (ML 1+4/100 °C) von 50±4 auf. Bei dem Polymer Buna CB 24 handelt es sich um ein cis 1,4-Polybutadien (Neodymtyp) der Bayer AG mit cis 1,4-Gehalt von mindestens 97 % und einer Mooney-Viskosität von 44 ±5. Als aromatisches Öl wird Naftolen ZD der Chemetall verwendet. Bei Vulkanox 4020 handelt es sich um 6PPD der Bayer AG und Protektor G35P ist ein Ozonschutzwachs der HB-Fuller GmbH. Vulkacit D/C (DPG) und Vulkacit CZ/EG (CBS) sind Handelsprodukte der Bayer AG. Perkazit TBZTD ist von der Akzo Chemie GmbH erhältlich.

Die Kautschukmischungen werden in einem Innenmischer entsprechend der Mischvorschrift in Tabelle 2 hergestellt.

Tabelle 2

Stufe 1	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	Werner & Pfleiderer E-Typ
Drehzahl	70 min <sup>-1</sup>
Stempeldruck	5.5 bar
Leervolumen	1.58 l
Füllgrad	0.56
Durchflußtemp.	80 °C
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 bis 3 min	1/2 Füllstoff, ZnO, Stearinsäure, Naftolen ZD, Si 69
3 bis 4 min	1/2 Füllstoff, Vulkanox 4020, Protektor G35P
4 min	Säubern
4 bis 5 min	Mischen und Ausfahren
Lagerung	24 h bei Raumtemperatur

5

Stufe 2	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf:
Drehzahl	80 min <sup>-1</sup>
Füllgrad	0.53
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 2 min	Batch Stufe 1 aufbrechen
2 bis 5 min	Batchtemperatur 140-150 °C durch Drehzahlvariation halten
5 min	Ausfahren
Lagerung	4 h bei Raumtemperatur

Stufe 3	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf
Drehzahl	40 min <sup>-1</sup>
Füllgrad	0.51
Durchflußtemp.	50 °C

<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 2 min	Batch Stufe 2, Vulkacit D/C, Vulkacit CZ/EG, Perkazit TBZTD Schwefel
2 min	ausfahren und auf Labormischwalzwerk Fell bilden, (Durchmesser 200 mm, Länge 450 mm, Durchflußtemperatur 50 °C)
Homogenisieren:	3* links, 3* rechts einschneiden und umklappen sowie 8* bei engem Walzenspalt (1 mm) und 3* bei weitem Walzenspalt (3.5 mm) stürzen und Fell ausziehen

Tabelle 3

Physikalische Testung	Norm/Bedingungen
ML 1+4, 100 °C, 3. Stufe (-)	DIN 53523/3, ISO 667
Vulkameterprüfung, 165 °C	DIN 53529/3, ISO 6502
Drehmomentsdifferenz	
Dmax- Dmin (dNm)	
t10% und t90% (min)	
Zugversuch am Ring, 23 °C	DIN 53504, ISO 37
Zugfestigkeit (MPa)	
Spannungswerte (MPa)	
Bruchdehnung (%)	
Shore-A-Härte, 23 °C (-)	DIN 53 505
Ball Rebound (%)	DIN EN ISO 8307, Stahlkugel 19 mm, 28 g
Dispersionskoeffizient (%)	siehe Text
Viskoelastische Eigenschaften,	DIN 53 513, ISO 2856
0 und 60 °C, 16 Hz, 50 N Vorkraft und 25 N Amplitudenkraft	
Meßwertaufnahme nach 2 min Prüfzeit, sprich 2 min Konditionierung	
Komplexer Modul E* (MPa)	
Verlustfaktor tan $\delta$ (-)	

Der Dispersionskoeffizient wird lichtoptisch bestimmt. Die Bestimmung kann vom Deutschen  
 5 Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover/Deutschland durchgeführt werden. Zudem ist  
 das Verfahren beschrieben in: H. Geisler, "Bestimmung der Mischgüte", präsentiert auf dem  
 DIK-Workshop, 27-28. November 1997, Hannover/Germany.

Die Mischungen werden 15 min bei 165 °C vulkanisiert. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der

gummitechnischen Prüfung.

**Tabelle 4**

<b>Rohmischungsdaten</b>	<b>-R1-</b>	<b>-R2-</b>	<b>-A-</b>
ML 1+4	60	82	69
Dmax-Dmin	16.4	19.0	17.8
t10%	1.5	0.7	1.5
t90%	7.4	6.7	8.6
<b>Vulkanisatdaten</b>			
Zugfestigkeit	13.3	15.4	11.9
Spannungswert 100%	1.8	3.0	2.2
Spannungswert 300%	10.4	12.1	10.4
Bruchdehnung	350	350	330
Shore-A-Härte	60	71	64
Ball-Rebound, 60 °C	60.9	56.2	60.6
E* (0 °C)	18.0	26.4	21.3
E* (60 °C)	7.7	8.8	8.9
tan δ (0 °C)	0.458	0.527	0.425
tan δ (60 °C)	0.122	0.145	0.118
Dispersionskoeffizient	98	81	98

- 5 Wie man anhand der Daten in Tabelle 4 erkennt, ist aufgrund der höheren Oberfläche der erfindungsgemäßen Kieselsäuren die Mooney-Viskositäten der Mischung A gegenüber R1 leicht erhöht, aber weiterhin besser als die den Stand der Technik repräsentierende, schlecht verarbeitbare Referenzmischung R2 mit erhöhter Viskosität. Die Vulkanisationscharakteristika (Dmax-Dmin, t90%, t10%) der Mischungen R1 und A sind sich sehr ähnlich, was für eine
- 10 problemlose Vulkanisation spricht, während Mischung R2 eine deutlich verkürzte Scorch-Zeit t10% aufweist. Die Spannungswerte von R1 und A sind vergleichbar, während R2 eine deutlich höhere Härte und Spannungswert 100% besitzt, was ein deutlich höheres Kieselsäurenetzwerk aufgrund der schlechteren Dispersion anzeigt. Vorteile der Mischung A gegenüber der Referenz R1 sind in den erhöhten dynamischen Moduli E\* 0 °C und 60 °C zu
- 15 erkennen. Diese höheren Steifigkeiten sind insbesondere für Hochgeschwindigkeits-PKW- und

Motorradreifen wichtig, da sie ein verbessertes Trockenhandling und eine höhere Kurvenstabilität anzeigen. Trotz der in der Mischung A eingesetzten Kieselsäure mit höherer CTAB-Oberfläche ist der  $\tan \delta$  (60°C) vorteilhafterweise gegenüber der Mischung R1 nahezu unverändert, was einen vergleichbaren Rollwiderstand vorhersagen läßt, während Mischung R2  
5 nach dem Stand der Technik einen signifikant höheren  $\tan \delta$  (60°C) und damit Rollwiderstand ausweist.

Die gute Verstärkung in Kombination mit der hohen CTAB-Oberfläche der erfindungsgemäßen Kieselsäuren ermöglicht einen verbesserten Straßenabrieb der Mischung A. Diese Verbesserung in Straßenabrieb ist auch beim Einsatz der erfindungsgemäßen  
10 hochoberflächigen Kieselsäuren in Naturkautschukmischungen, wie sie in LKW-Laufflächenmischungen Anwendung finden, erreichbar. Insbesondere in Kombination mit einem hochoberflächigen Hochstrukturruß wie dem N 121 kann ein exzellenter Straßenabrieb bei LKW-Reifen erreicht werden. Gerade in diesem Anwendungsbereich ist auch eine Verbesserung des Cut & Chip und Chunking Verhalten von besonderem Interesse und kann  
15 durch Verwendung der erfindungsgemäßen, hochoberflächigen Kieselsäuren realisiert werden.



**Patentansprüche:**

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch
 

BET-Oberfläche	170 – 380 m <sup>2</sup> /g
5 CTAB-Oberfläche	≥ 170 m <sup>2</sup> /g
DBP-Zahl	305 – 400 g/(100 g)
Searszahl V <sub>2</sub>	23 – 35 ml/(5 g).
  
2. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1,  
 10 dadurch gekennzeichnet,  
 dass die CTAB-Oberfläche maximal 300 m<sup>2</sup>/g beträgt.
  
3. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 15 dass die Fällungskieselsäure einen wk-Koeffizient von ≤ 3.4 (Verhältnis der Peakhöhe der  
 durch Ultraschall nicht abbaubaren Partikel im Größenbereich 1.0 – 100 µm zur Peakhöhe  
 der abgebauten Partikel im Größenbereich < 1.0 µm) aufweist.
  
4. Fällungskieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
 20 dadurch gekennzeichnet,  
 dass ihre Oberflächen mit Organosilanen der Formel I bis III modifiziert sind:  

$$[\text{SiR}^1_n(\text{RO})_r(\text{Alk})_m(\text{Ar})_p]_q[\text{B}] \quad \text{(I),}$$

$$\text{SiR}^1_n(\text{RO})_{3-n}(\text{Alkyl}) \quad \text{(II),}$$
 oder  
 25 
$$\text{SiR}^1_n(\text{RO})_{3-n}(\text{Alkenyl}) \quad \text{(III),}$$
 in denen bedeuten  
 B: -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder  
 -S<sub>w</sub>- (wenn q = 2), wobei B chemisch an Alk gebunden ist,  
 R und R<sup>1</sup>: aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2 – 30  
 30 C-Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann:  
 Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfon-säure-,  
 Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-,

Carbonsäureester-, Acrylat-, Metacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R<sup>1</sup> eine gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können.

n: 0, 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoessäure-, Benzoessäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Acrylat-, Metacrylat-, Organosilanrest,

p: 0 oder 1, mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

q: 1 oder 2,

w: eine Zahl von 2 bis 8,

r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass  $r + n + m + p = 4$ ,

Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

##### 5. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer

BET-Oberfläche 170 – 380 m<sup>2</sup>/g

CTAB-Oberfläche  $\geq 170$  m<sup>2</sup>/g

DBP-Zahl 305 – 400 g/(100 g)

Searszahl V<sub>2</sub> 23 – 35 ml/(5 g)

wobei

a) eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisilikats, und/oder einer organischen und/oder anorganischen Base mit einem pH  $\geq 9$  vorgelegt

b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 – 95 °C für 10 – 120 Minuten gleichzeitig Wasserglas und ein Säuerungsmittel dosiert,

- c) Stoppen der Zudosierung für 30 – 90 Minuten unter Einhaltung der Temperatur und  
d) gleichzeitiges Zudosieren von Wasserglas und Säuerungsmittel bei gleicher  
Temperatur unter Rühren für 20 – 120 Minuten  
e) mit einem Säuerungsmittel auf einen pH-Wert von ca. 3.5 angesäuert und  
5 f) filtriert und getrocknet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Säuerungsmittel und/oder das Wasserglas in den Schritten b) und d) jeweils die  
10 gleiche Konzentration oder Zulaufgeschwindigkeit aufweisen.

7. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Säuerungsmittel und/oder das Wasserglas in den Schritten b) und d) jeweils eine  
15 andere Konzentration oder Zulaufgeschwindigkeit aufweisen.

8. Verfahren nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass bei gleicher Konzentration das Säuerungsmittel und/oder das Wasserglas in den  
20 Schritten b) und d) deren Zulaufgeschwindigkeit in Schritt d) 125 – 140 % der  
Zulaufgeschwindigkeit in Schritt b) beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 dass zur Trocknung ein Stromtrockner, Sprühtrockner, Etagentrockner, Bandtrockner,  
Drehrohtrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder Düsenturm eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 5 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
30 dass nach der Trocknung eine Granulation mit einem Walzenkompaktor durchgeführt  
wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,  
dass während der Schritte b) und/oder d) eine Zugabe eines organischen oder anorganischen Salzes erfolgt.

- 5 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die granulierten oder ungranulierten Fällungskieselsäuren mit Organosilanen in  
Mischungen von 0.5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure,  
insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure modifiziert, wobei  
10 die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der  
Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes  
Tempern der Mischung oder durch Mischen des Organosilans und der  
Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt wird.
- 15 13. Elastomerenmischungen, Vulkanisierbare Kautschukmischungen und/oder Vulkanisate,  
die die Fällungskieselsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 enthalten.
14. Reifen, enthaltend Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
- 20 15. Reifen für Nutzfahrzeuge, enthaltend Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis  
4.
16. Motorradreifen, enthaltend Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
- 25 17. Reifen für Hochgeschwindigkeitsfahrzeuge enthaltend Fällungskieselsäure nach einem der  
Ansprüche 1 bis 4.

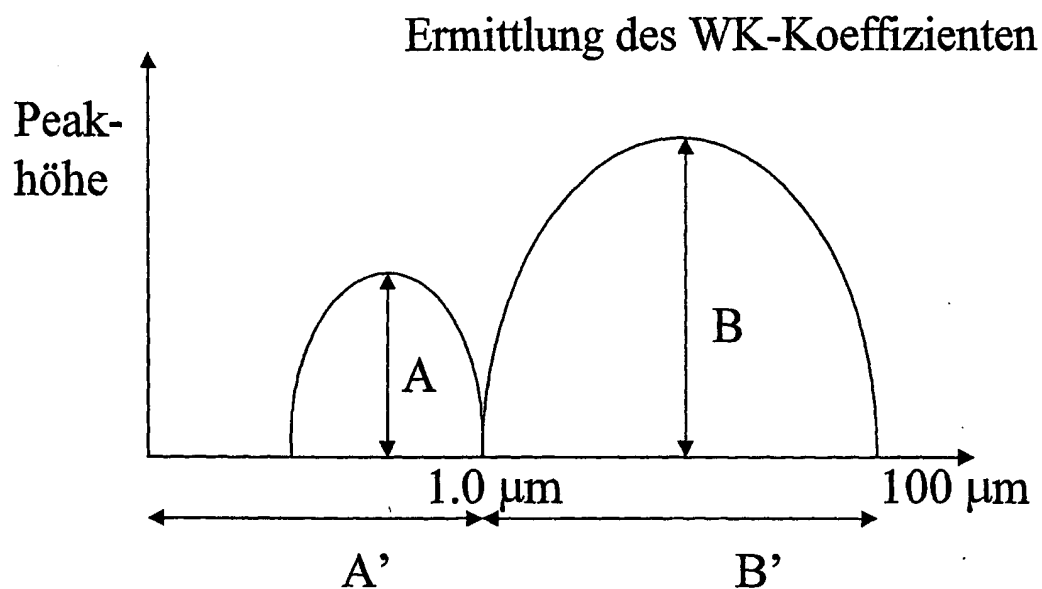


Fig. 1

5

$$\text{WK} = \frac{\text{Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B)}}{\text{Peakhöhe der abgebauten Partikel (A)}}$$

A' = Bereich von 0 bis < 1.0  $\mu\text{m}$

B' = Bereich 1.0  $\mu\text{m}$  – 100  $\mu\text{m}$